

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/16129

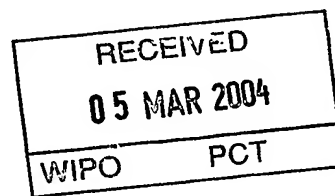
16. 1. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月17日

出願番号
Application Number: 特願2002-364666
[ST. 10/C]: [JP2002-364666]



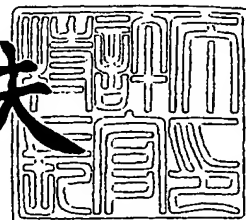
出願人
Applicant(s): 宇部興産株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3010785

【書類名】 特許願
【整理番号】 SHPKS02026
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 27/34
B32B 27/28 102

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0
宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 中村 賢

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0
宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 中村 孝治

【特許出願人】

【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料透過防止性能に優れた多層構造体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともEVOH層とポリアミド層の2層を含み、該ポリアミド層が、ポリアミド樹脂100重量部と、ポリアミド樹脂中に均一に分散されている層状珪酸塩0.2～5重量部とを含有することを特徴とする燃料透過防止性能に優れた多層構造体。

【請求項2】 EVOH層が、ポリアミド樹脂100重量部と、ポリアミド樹脂中に均一に分散されている層状珪酸塩0.2～5重量部とを含有するポリアミド層に挟まれてなることを特徴とする燃料透過防止性能に優れた多層構造体。

【請求項3】 請求項1又は2記載の多層構造体が、さらにポリオレフィン層を有することを特徴とする多層構造体。

【請求項4】 ポリオレフィンが不飽和カルボン酸又はその誘導体により変性されたものである請求項3記載の多層構造体。

【請求項5】 EVOH層又はポリアミド層とポリオレフィン層とが、不飽和カルボン酸又はその誘導体により変性されたポリオレフィン層を介して積層されてなる請求項3記載の多層構造体。

【請求項6】 層状珪酸塩が、一辺の長さが0.002～1 μ mで厚さが6～20Åであり、それぞれが平均20Å以上の層間距離を保って、ポリアミド樹脂中に均一に分散されている請求項1又は2記載の多層構造体。

【請求項7】 請求項1～6記載の多層構造体を用いてなる中空容器。

【請求項8】 請求項1～6記載の多層構造体を用いてなる燃料部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料透過防止性能、特に自動車用燃料の透過防止性能に優れた多層構造体に関する。詳しくは、高温環境下でのガソリンやガソール（ガソリンとアルコールの混合物）の透過防止性能に優れ、ガソリントank、チューブ等の燃料の貯蔵又は輸送用の燃料部品に好適に使用できる多層構造体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、自動車用燃料タンクとしては、軽量化による燃料費向上や形状の自由度、さらには製造工程数の低減などという利点を有するプラスチック製燃料タンクが利用されている。このプラスチック製燃料タンクの材料としては、高密度ポリエチレンが主に使用されているが、高密度ポリエチレン製タンクは、燃料が透過しやすいため、安全及び環境対策のために燃料タンクからの燃料の揮散量を低減する必要があった。

そこで、燃料タンクからの燃料透過を防止する方法として、例えば、ポリエチレンの連続マトリックス相中にポリアミド等のバリア性樹脂を薄片状に分散させる方法（例えば、特許文献 1、特許文献 2 参照。）、EVOH をバリア層に用いた多層構造とする方法（例えば、特許文献 3 参照。）、ポリアミドをバリア層に用いた多層構造とする方法（例えば、特許文献 4、特許文献 5 参照。）等が開発されている。さらには、ポリアミド中に層状珪酸塩を分散させてガスバリア性を向上させることが提案されている（例えば、特許文献 6 参照。）。

【0 0 0 3】

しかしながら、ポリエチレン中にポリアミドを薄片状に分散させる方法では、近年の厳しい燃料透過規制をクリアーすることができなくなっている。

また、EVOH をバリア層とする方法は、常温では優れた燃料透過防止性能を発揮するが、例えば、燃料直噴エンジンにおいては燃料の一部戻りがあり、タンク内の燃料温度が 6 0℃～8 0℃まで上昇するため、このような EVOH のガラス転移点（約 5 5℃）を超える環境下では著しくバリア性能が低下するという問題がある。

一方、ポリアミド又は層状珪酸塩を分散させたポリアミドをバリア層とする方法は、EVOH をバリア層とする場合よりも高温環境下でのガソリン単体の燃料透過防止性能は優れるが、近年、多く使用されるようになったガソリンにメタノールやエタノールといったアルコールを混合したガソノールに対しては、燃料透過防止性能が十分ではないという問題がある。

【0 0 0 4】

**【特許文献 1】**

特公昭 6 0 - 1 4 6 9 5 号公報

【特許文献 2】

特開昭 6 1 - 2 8 3 5 2 3 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 0 - 1 5 6 9 7 8 号公報

【特許文献 4】

特開昭 5 8 - 2 2 0 7 3 8 号公報

【特許文献 5】

特開平 9 - 3 9 1 7 6 号公報

【特許文献 6】

特開平 8 - 1 2 7 0 8 9 号公報

【0 0 0 5】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、燃料透過防止性能、特に、高温環境下でのガソリンやガソール（ガソリンとアルコールの混合物）といった自動車用燃料の透過防止性能に優れ、ガソリタンク、チューブ等の燃料の貯蔵又は輸送用の燃料部品に好適に使用できる多層構造体を提供することにある。

【0 0 0 6】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、バリアー層として、EVOH層と層状珪酸塩を分散させたポリアミド層を併用することにより、高温環境下でのアルコール含有燃料の透過防止性能が飛躍的に向上することを見出し、上記目的が達成できたものである。

すなわち、本発明は、少なくともEVOH層とポリアミド層の2層を含み、該ポリアミド層が、ポリアミド樹脂100重量部と、ポリアミド樹脂中に均一に分散されている層状珪酸塩0.2～5重量部とを含有することを特徴とする燃料透過防止性能に優れた多層構造体に関するものである。

【発明の実施の形態】

【0007】

以下、本発明の多層構造体について詳細に説明する。

まず、本発明の多層構造体において、EVOH層を構成するEVOHとは、エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物であり、エチレン含有量20～70モル%、好適には25～70モル%、更に、酢酸ビニル成分のけん化度が90%以上、好適には95%以上のものが使用できる。エチレン含有量20モル%未満では溶融成形性が悪く、一方、70モル%以上では、ガスバリアー性が不足する。また、けん化度が90%未満では、ガスバリアー性が悪くなる。

なお、EVOH層には、所要に応じて、酸化防止剤、耐熱安定剤、着色剤、難燃剤等を適宜配合してもよい。

【0008】

本発明の多層構造体におけるポリアミド層は、ポリアミド樹脂100重量部と、ポリアミド樹脂中に均一に分散されている層状珪酸塩0.2～5重量部とを含有する。

本発明のポリアミド樹脂としては、モノマーとして、ラクタムもしくはアミノカルボン酸、または、ジアミンとジカルボン酸から重合される酸アミド結合(—CONH—)を有する重合体である。

【0009】

ラクタムの具体例としては、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム、 ϵ -エナントラクタム、ウンデカンラクタム、ドデカラクタム等が挙げられ、アミノカルボン酸の具体例としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。

ジアミンの具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が挙げられる。

ジカルボン酸の具体例としては、アジピン酸、ヘプタンジカルボン酸、オクタジカルボン酸、ノナンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカ

ルボン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

【0010】

これらモノマー成分から形成されるポリアミド樹脂の具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12等が挙げられ、これらはホモポリマーでも2種以上のコポリマーでも良い。

また、ポリアミド樹脂は単独で用いてもよいが、異なるモノマーから重合されたポリアミド樹脂との混合物の形態で用いてもよい。更に、ポリアミド樹脂以外の他のポリマーとの混合物とすることも可能であり、この場合の他のポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、EPR、EPDM、アイオノマー樹脂、SEP樹脂、SEPS樹脂などを例示することができる。このように、ポリアミド樹脂を混合物の形態で用いる場合には、ポリアミド樹脂の含有率が60重量%以上であることが好ましい。

【0011】

本発明におけるポリアミド樹脂の重合度には特に制限はないが、ポリマー1gを96%濃硫酸100mlに溶解し、25℃で測定した相対粘度が1.8~5.0であることが好ましく、より好ましくは2.0~3.0である。相対粘度が上記数値の上限より高い場合、加工性を著しく損ない、上記下限より低い場合、機械的強度が低下するため好ましくない。

【0012】

次に、ポリアミド層を構成する他の成分である層状珪酸塩は、一辺の長さが0.002~1 μ mで厚さが6~20Åの平板状をなすものが好ましい。また、層状珪酸塩は、ポリアミド樹脂中に分散した際、各平板状粒子が平均20Å以上の層間距離を保ち、均一に分散するものであることが好ましい。ここで、「層間距離」とは、平板状をなす層状珪酸塩粒子の重心間の距離をいい、「均一に分散する」とは、平板状粒子の一枚一枚又は層数が平均的に5層以下の多層物が平行及び／又はランダムな状態で存在し、層状珪酸塩粒子の50重量%以上、好ましくは70重量%以上が局所的な塊を形成することなく分散する状態をいうものとする。

る。

【0013】

このような層状珪酸塩の原料としては、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムの層から構成される層状フィロ珪酸鉱物を例示することができる。具体的には、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、ステイブンサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロサイトなどを挙げることができ、これらは天然のものであっても、合成されたものであってもよい。

【0014】

層状珪酸塩が多層状粘土鉱物である場合には、ジオクタデシルアミン、フェニレンジアミンのようなアミン、4-アミノ-n-酪酸、12-アミノドデカン酸のようなアミノ酸またはε-カプロラクタムのようなラクタム類の膨潤化剤と接触させて、予め層間を拡げて層間にモノマーを取り込みやすくした後、重合して均一に分散させることもできる。また、膨潤化剤を用い、予め層間を20 Å以上に拡げて、これをポリアミド樹脂と溶融混合して均一に分散させる方法によってもよい。

【0015】

層状珪酸塩の割合は、前記ポリアミド樹脂100重量部に対して0.2～5重量部、特に1.5～5重量部が好ましい。層状珪酸塩の割合が0.2重量部未満のときには、燃料透過抑制効果が十分でなく、5重量部を超えるとポリマーの物性、特に衝撃強度の低下を招くため好ましくない。

【0016】

なお、ポリアミド樹脂には、所要に応じて、可塑剤、耐熱剤、耐候剤、結晶核剤、結晶化促進剤、離型剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、着色剤等の機能性付与剤等を適宜配合することができる。

【0017】

より具体的には、耐熱剤としては、ヒンダードフェノール類、ホスファイト類、チオエーテル類、ハロゲン化銅などが挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。

耐候剤としては、ヒンダードアミン類やサリシレート類が挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。

結晶核剤としては、タルク、クレーなどの無機フィラー類や脂肪酸金属塩等の有機結晶核剤などが挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。

結晶化促進剤としては、低分子量ポリアミド、高級脂肪酸類、高級脂肪酸エステル類や高級脂肪族アルコール類が挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。

離型剤としては、脂肪酸金属塩類、脂肪酸アミド類や各種ワックス類が挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。

帯電防止剤としては、脂肪族アルコール類、脂肪族アルコールエステル類や高級脂肪酸エステル類が挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。

難燃剤としては、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、リン、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、メラミンシアヌレート、エチレンジメラミンジシアヌレート、硝酸カリウム、臭素化エポキシ化合物、臭素化ポリカーボネート化合物、臭素化ポリスチレン化合物、テトラブロモベンジルポリアクリレート、トリブロモフェノール重縮合物、ポリブロモビフェニルエーテル類や塩素系難燃剤が挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。

【0018】

本発明の多層構造体においては、少なくともEVOH層とポリアミド層の2層を含む。このようにバリアー層として、EVOH層とポリアミド層を併用することにより、高温環境下でのアルコール含有燃料の透過防止性能が飛躍的に向上する。本発明の多層構造体の構成としては、EVOH層とポリアミド層を1層ずつ積層した構成でもよいが、EVOH層の両面に、ポリアミド層を積層し、EVOH層をポリアミド層で挟んだ構成にした方がよりバリアー性に優れる。

【0019】

本発明の多層構造体をガソリントank等の中空部品に用いる場合には、さらにポリオレフィン層を有することが好ましい。具体的には、前記EVOH層及びポリアミド層からなる多層構造体を、さらにポリオレフィン層で挟んだ構成が望ましい。

【0020】

ポリオレフィン層を構成するポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン等の α -オレフィン、またはブタジエン等のジオレフィンのホモポリマーまたはコポリマーである。例としては下記を挙げることができる。

- (1) ポリエチレンのホモポリマー、特にLDPE、HDPE、LLDPE（直鎖低密度ポリエチレン）、VLDPE（超低密度ポリエチレン）およびメタロセンポリエチレン、あるいはプロピレンのホモポリマー、
- (2) エチレン/ α -オレフィンコポリマー、例えばエチレン/プロピレン、EPR（エチレン-プロピレン-ゴム）およびエチレン/プロピレン/ジエン（EPDM）、
- (3) スチレン/エチレン-ブテン/スチレンブロックコポリマー（SEBS）、スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー（SBS）、スチレン/イソプレン/スチレンブロックコポリマー（SIS）またはスチレン/エチレン-プロピレン/スチレン（SEPS）ブロックコポリマー。
- (4) エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとのコポリマー。 α 、 β -不飽和カルボン酸エステル単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸エステル等を挙げるができる。

【0021】

本発明においては、上記ポリオレフィン層を構成するポリオレフィンが、不飽和カルボン酸又はその誘導体により変性されたポリオレフィンであることが望ましい。

変性ポリオレフィンは、上記ポリオレフィンに不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフト重合させた重合体である。変性ポリオレフィンにおけるグラフト変性された不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の含有量は、好ましくは0.001～10重量%であり、より好ましくは0.002～1重量%である。グラフト変性された不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の含有量が低すぎると、接着力が十分でなく、高すぎると架橋反応が起こりやすくなり品質が安定し難くな



る。

【0022】

上記変性に用いる不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ナジック酸などの不飽和カルボン酸もしくはその誘導体、例えば酸ハライド、アミド、イミド、無水物、エステルなどが挙げられる。誘導体の具体例としては、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルなどが挙げられる。これらのなかでは、不飽和ジカルボン酸またはその無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好ましく用いられる。

【0023】

変性ポリオレフィンの変性方法としては、公知の製造方法、例えば、未変性ポリオレフィンに不飽和カルボン酸類とを熔融状態で反応させる方法、溶液状態で反応させる方法、スラリー状態で反応させる方法、気相状態で反応させる方法等のいずれかにより製造することができる。


【0024】

また、本発明においては、上記未変性のポリオレフィン層とEVOH層又はポリアミド層とが、上記不飽和カルボン酸又はその誘導体により変性されたポリオレフィン層を介して積層されていてもよい。

上記ポリオレフィン層及び変性ポリオレフィン層を構成する樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲で、充填剤、安定剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤等の自体公知の添加剤を配合することができる。

【0025】

さらに、本発明の多層構造体においては、上記ポリオレフィン層と変性ポリオレフィン層との間に、リグラインド層をさらに存在させることができる。リグラインド層とは、EVOH層、ポリアミド層、ポリオレフィン層および変性ポリオレフィン層を含む層が混在している該多層構造体の不要部分または該多層構造体の回収品を粉碎し、必要であればさらに押出機等で熔融混練して得た組成物からなり、多層構造体の目的を損なわない範囲で混在させることができる。また、リ



グラインド層は上記回収樹脂のみからなる必要はなく、それに例えばポリオレフィン層に用いたポリオレフィンをブレンドして機械物性を向上させることもできる。

【0026】

本発明の多層構造体の層構成としては、EVOH層 (A) とポリアミド層 (B) の二層構造や、(B) / (A) / (B) の三層構造のみならず、ポリオレフィン層 (C) や変性ポリオレフィン層 (D) を含む下記の構成が例示される。


(D) / (B) / (A)、(D) / (A) / (B)、(D) / (B) / (A) / (B)、(C) / (D) / (B) / (A)、(C) / (D) / (A) / (B)、(C) / (D) / (B) / (A) / (B)、(D) / (B) / (A) / (D)、(D) / (A) / (B) / (D)、(D) / (B) / (A) / (B) / (D)、(C) / (D) / (B) / (A) / (D) / (C)、(C) / (D) / (A) / (B) / (D) / (C)、(C) / (D) / (B) / (A) / (B) / (D) / (C)。

【0027】

また、本発明の多層構造体には上記以外の他の層を付加できる。他の層に用いることのできる樹脂としては、以下に示すものが挙げられる。これらの樹脂が多層構造体と接着性の無い場合は、接着層を介して使用してもよい。なお、例示する他の層として使用する樹脂層は単一でなくてもよく、いくつかの層を重ね合わせてもよい。他の層として使用できる樹脂としてはフッ素樹脂が挙げられ、このフッ素樹脂には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF) などが含まれ、また、ポリクロロフルオロエチレン (PCTFE) のように一部に塩素を含んだ樹脂やエチレンなどとの共重合体も含まれる。

【0028】

本発明の多層構造体を製造する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、EVOH層の樹脂、ポリアミド層の樹脂、および必要に応じてさらにポリオレフィン層や変性ポリオレフィン層の樹脂をそれぞれ溶融しうる複数の押出機を用いて、各樹脂を溶融積層した後に押出機の先端から溶融パリソンとして



共押出し、そして該パリソンを金型で囲繞した後にパリソン内部に加圧流体を注入して所定の形状に成形し、次いで冷却固化した後に取り出す、公知の共押出ブロー成形法で製造することができる。

【0029】

本発明の多層構造体は、燃料透過防止性能、特に高温環境下でのガソリンやガソール（ガソリンとアルコールの混合物）の透過防止性能に優れ、燃料タンク等の中空容器や、燃料タンクに付属するバルブ類、燃料ホース用継手、キャニスター接続用ノズル、セパレーター、燃料チューブ等の燃料の貯蔵又は輸送用の燃料部品に好適に使用できる。

【0030】**【実施例】**

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例および比較例において使用した樹脂及び成形品の物性測定方法を以下に示す。

【0031】**[燃料透過量測定]**

JIS Z0208に従い、Tダイで共押出成形により幅200mmの多層フィルムを作成し、 $\phi 75$ mm円形に切りぬき試験片とした。本多層円形フィルムを用いて測定雰囲気温度60℃での燃料透過試験を行った。燃料にはイソオクタンとトルエンを体積比で1:1としたFuel Cにエタノールを体積比で10%混合して用いた。また、燃料透過測定試料面には常に燃料が接触するように透過面を下向きにして設置した。

【0032】

(A) EVOH（クラレ、エバール F101A）

(B) ポリアミド

[(B-1)ポリアミド1の製造]

層状珪酸塩の一単位の厚みが平均的に9.5 Åで一辺の平均長さが約0.1 μ mのモンモリロナイト100gを10Lの水に分散し、これに51.2gの12

ーアミノドデカン酸と 24 mL の濃塩酸を加え、5 分間拡散したのちろ過した。さらにこれを十分洗浄し真空乾燥した。この操作により、12 アミノドデカン酸アンモニウムイオンとモンモリロナイトの複合体を調製した。複合体中の層状珪酸塩分は 80 重量%となった。またこの複合体の X 線回折による測定では、珪酸塩層間距離が 18.0 Å であった。

70 リットルのオートクレーブに 10 kg の ϵ -カプロラクタム、1 kg の水及び 200 g の上記複合体を投入し、100℃で反応系内が均一な状態になるまで攪拌した。次いで槽内を 260℃、1.7 MPa で 1 時間攪拌した。その後放圧し、水分を反応容器から揮発させながら常圧下で 3 時間重合を行った。反応終了後、反応容器の下部ノズルからストランド状に取出したポリマーを冷却、カッティングしてポリアミド 6 樹脂とモンモリロナイトからなるペレットを得た。（以下 (B-1) NCHPA6 とする）得られたペレットを 100℃熱水中で未反応モノマーを抽出し真空乾燥した。なお、この混合物を X 線回折により分析したところ、層状珪酸塩の層間距離は、100 Å 以上であった。

【0033】

[(B-2)ポリアミド 2 の製造]

ポリアミド 1 の製造の際に、10 kg の ϵ -カプロラクタム、1 kg の水及び 200 g の上記複合体の代わりに、8.2 kg の ϵ -カプロラクタム、0.9 kg のヘキサメチレンジアミン、0.9 kg のアジピン酸、2 kg の水及び 200 g の上記複合体を用いた以外は、ポリアミド 1 の製造と同様の操作を行い、ポリアミド 6/66 樹脂とモンモリロナイトからなるペレットを得た。（以下 (B-2) NCH(PA6/66) とする）この混合物を X 線回折により分析したところ、層状珪酸塩の層間距離は、100 Å 以上であった。

[(C)接着性 PE の製造]

HDPE（三井化学、高密度ポリエチレン ハイゼックス HZ5202B） 70 重量%と酸変性 PE（三菱化学、酸変性 PE モディック AP） 30 重量%をペレットブレンドし、(C) 接着性 PE 混合物を製造した。

【0034】

実施例 1

表1に示す材料を使用し、(A)を押出温度230℃、(B-1)を押出温度240℃、(C)を押出温度190℃にて別々に熔融させ、4層T-ダイ用アダプターにて合流させ、(C)接着性PEからなる層、(B-1)NCHPA6からなる層、(A)EVOHからなる層の層構成が(C)/(A)/(B-1)/(C)=150/75/75/150 μ mの積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの燃料透過量測定結果を表1に示す。

【0035】

実施例2

表1に示す材料を使用し、(A)を押出温度230℃、(B-1)を押出温度240℃、(C)を押出温度190℃にて別々に熔融させ、5層T-ダイ用アダプターにて合流させ、(C)接着性PEからなる層、(B-1)NCHPA6からなる層、(A)EVOHからなる層の層構成が(C)/(B-1)/(A)/(B-1)/(C)=150/37.5/75/37.5/150 μ mの積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの燃料透過量測定結果を表1に示す。

【0036】

実施例3

(B-1)NCHPA6を(B-2)NCH(PA6/66)に代えたほかは、実施例2と同様の方法にて積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの燃料透過量測定結果を表1に示す。

【0037】

比較例1

表1に示す材料を使用し、(A)を押出温度230℃、(C)を押出温度190℃にて別々に熔融させ、3層T-ダイ用アダプターにて合流させ、(C)接着性PEからなる層、(A)EVOHからなる層の層構成が(C)/(A)/(C)=150/150/150 μ mの積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの燃料透過量測定結果を表1に示す。

【0038】

比較例2

(A)EVOHを(B-1)NCHPA6に代えたほかは、比較例1と同様

の方法にて積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの燃料透過量測定結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

	最外層		外層		中間層		内層		最内層		燃料透過係数 [g・mm/m ² ・d] CE10,60℃
	種類	厚み [μm]	種類	厚み [μm]	種類	厚み [μm]	種類	厚み [μm]	種類	厚み [μm]	
実施例1	C	150	—	—	A	75	B-1	75	C	150	4.5
実施例2	C	150	B-1	32.5	A	75	B-1	32.5	C	150	4.2
実施例3	C	150	B-2	32.5	A	75	B-2	32.5	C	150	4.8
比較例1	C	150	—	—	A	150	—	—	C	150	6.2
比較例2	C	150	—	—	B-1	150	—	—	C	150	8.0

【0040】

【発明の効果】

本発明によれば、バリアー層として、EVOH層と層状珪酸塩を分散させたポリアミド層を併用することにより、燃料透過防止性能、特に高温環境下でのアルコール含有燃料の透過防止性能が飛躍的に向上した多層構造体を得られる。

この多層構造体は、燃料タンク等の中空容器や、燃料タンクに付属するバルブ類、燃料ホース用継手、キャニスター接続用ノズル、セパレーター、燃料チューブ等の燃料の貯蔵又は輸送用の燃料部品に好適に使用できる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 燃料透過防止性能、特に、高温環境下でのガソリンやガソール（ガソリンとアルコールの混合物）といった自動車用燃料の透過防止性能に優れ、ガソリントank、チューブ等の燃料の貯蔵又は輸送用の燃料部品に好適に使用できる多層構造体を提供する。

【解決手段】 少なくとも EVOH 層とポリアミド層の 2 層を含み、該ポリアミド層が、ポリアミド樹脂 100 重量部と、ポリアミド樹脂中に均一に分散されている層状珪酸塩 0.2 ～ 5 重量部とを含有することを特徴とする。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 6 4 6 6 6
受付番号	5 0 2 0 1 9 0 6 5 7 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月17日
-------	-------------



特願 2 0 0 2 - 3 6 4 6 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社